

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-353939

(43)Date of publication of application : 24.12.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H05K 1/03
H05K 1/09
H05K 3/12
H05K 3/46

(21)Application number : 10-156956

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1998

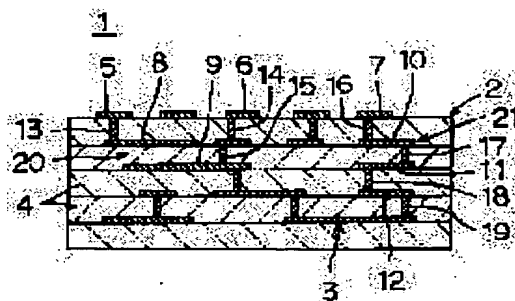
(72)Inventor : NISHIDE MITSUYOSHI
KISHIDA KAZUO

(54) CONDUCTIVE PASTE AND CERAMIC MULTILAYER SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress warp and deformation of a ceramic multilayer substrate obtained by simultaneously baking a ceramic molded body and conductive paste for providing conductive sintered parts formed in and/or on the surface of the ceramic multilayer substrate.

SOLUTION: A conductive paste is baked to form conductive sintered parts 3 of external conductors 5-7, internal conductors 8-12, and via holes 13-19, etc. Here, the contraction starting temperature at the time of baking is set higher than the contraction ending temperature at the time of baking a ceramic molded body for a ceramic sintered body 2 provided with ceramic layers 4, to prevent stress caused by the contraction of the conductive paste from acting on the ceramic molded body during its contraction at the time of simultaneous baking. For this purpose, a conductive ingredient contained in the conductive paste includes, for example, conductive powder comprising silver or metal containing silver as a main ingredient, coated with metal oxide having the melting point higher than that of silver.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 5 3 9 3 9

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 12 月 24 日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 B 1/22

H 0 1 B 1/22 A

H 0 5 K 1/03 6 1 0

H 0 5 K 1/03 6 1 0 D

1/09

1/09 Z

3/12 6 1 0

3/12 6 1 0 M

3/46

3/46 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 10 - 156956

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

(22) 出願日 平成 10 年 (1998) 6 月 5 日

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号

(72) 発明者 西出 充良

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 岸田 和雄

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

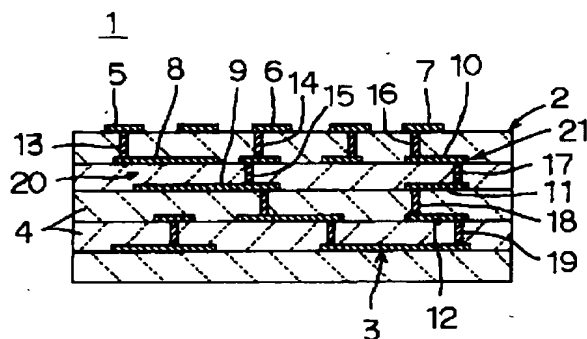
(74) 代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 導電性ペーストおよびセラミック多層基板

(57) 【要約】

【課題】 セラミック多層基板の内部および／または表面に形成される導電性焼結部を与えるための導電性ペーストが、セラミック成形体と同時に焼成されても、得られたセラミック多層基板において反りや変形を生じにくくする。

【解決手段】 外部導体 5 ～ 7、内部導体 8 ～ 12 ならびにバイアホール接続部 13 ～ 19 等の導電性焼結部 3 を形成するための導電性ペーストの焼成時における収縮開始温度を、セラミック層 4 を備えるセラミック焼結体 2 のためのセラミック成形体の焼成時における収縮終了温度より高いものを用い、同時焼成において、セラミック成形体の収縮が生じている間、導電性ペーストの収縮による応力が及ぼされないようにする。このことを可能にするため、導電性ペーストに含有する導電性分は、たとえば、銀より融点の高い金属酸化物で被覆された、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末を含むようにされる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック成形体と同時焼成するように用いられる導電性ペーストであって、焼成時において、セラミック成形体の収縮終了温度より高い収縮開始温度を有することを特徴とする、導電性ペースト。

【請求項2】 導電成分と有機ビヒクル成分とを含有する導電性ペーストであって、前記導電成分は、銀より融点の高い金属酸化物で被覆された、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末を含むことを特徴とする、導電性ペースト。

【請求項3】 前記導電成分を45～90重量%、および前記有機ビヒクル成分を10～55重量%それぞれ含有し、前記金属酸化物は、前記導電性粉末100重量部に対して、0.02～1.00重量部含む、請求項2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】 前記金属酸化物は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、および CaO からなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項2または3に記載の導電性ペースト。

【請求項5】 焼成時における収縮開始温度が850℃以上である、請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項6】 前記導電性粉末は、銀を含有するとともに、白金、パラジウム、金、および銅からなる群から選ばれた少なくとも1種を、銀100重量部に対して、5重量部以下含有する、請求項2ないし5のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項7】 ガラスと、アルミナ、ムライト、コーージェライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種と、石英とを含み、かつ、焼成時に前記ガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を含むセラミック成形体と同時焼成するように用いられる、請求項1ないし6のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項8】 セラミック焼結体と前記セラミック焼結体の内部および／または表面に形成される導電性焼結部とを備える、セラミック多層基板であって、前記導電性焼結部は、請求項1ないし6のいずれかに記載の導電性ペーストを焼成して形成されたものである、セラミック多層基板。

【請求項9】 前記セラミック焼結体は、ガラスと、アルミナ、ムライト、コーージェライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種と、石英とを含み、かつ、焼成時に前記ガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を焼成して得られたものである、請求項8に記載のセラミック多層基板。

【請求項10】 前記セラミック組成物は、前記ガラスとして $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを26～48重量%、前記アルミナ、ムライト、コーージェライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種を35～68重量%、前記石英を3～24重量

%、 Li_2O 、 K_2O 、および Na_2O からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%、ならびに、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、および CuO からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%含み、かつ、焼成時に前記ガラスの一部がウォラストナイトとなるように結晶化するものである、請求項9に記載のセラミック多層基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 この発明は、導電性ペーストおよびそれを用いて構成されるセラミック多層基板に関するもので、特に、1000℃以下の低温で焼結させることが可能な導電性ペーストおよびセラミック多層基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 セラミック多層基板は、たとえば、集積回路、高周波電子回路、ハイブリッド回路などを構成するための回路基板として採用されている。セラミック多層基板は、一般に、その内部および／または表面に導電性ペーストからなる層またはパイアホール接続部等を形成したセラミック成形体を焼成することによって得られるもので、焼成後において、セラミック焼結体とこのセラミック焼結体の内部および／または表面に形成される導電性焼結部とを備えている。

【0003】 このようなセラミック多層基板は、種々の電子機器に用いられているが、近年、電子機器において求められている信号の高周波化および高速化に対応するためには、そこに用いられるセラミック多層基板に備える導電性焼結部は、導電成分として、銀、金または銅のような低抵抗導体を主成分とするものでなければならない。また、導電性焼結部を与える導電性ペーストは、セラミック成形体と同時焼成されるので、導電性ペーストに銀、金または銅のような低抵抗導体を含む場合、このような同時焼成を可能とするため、セラミック成形体に含まれるセラミック組成物としては、1000℃以下の温度で焼結可能な低温焼結ガラスセラミックが多用されている。

【0004】 また、セラミック多層基板に対しては、さらに、高密度化、多機能化および高信頼性が求められるとともに、抗折強度の向上に対する要求も高まりつつある。しかし、銀、金または銅を含む導電性ペーストを同時焼成できる上述の低温焼結ガラスセラミックは、低温焼結を可能にするため、セラミック中に多量のバインダガラスを含有しているため、その抗折強度が低いという問題がある。この問題の解決のためには、低温焼結ガラスセラミックの焼成時に結晶を析出させることが有効であることが知られている。

【0005】 他方、セラミック多層基板を製造しようとするとき、セラミック組成物を含む複数のグリーンシートを用意し、特定のグリーンシート上に導電性ペースト

を印刷し、これらグリーンシートを積み重ねて得られたセラミック成形体を焼成することが行なわれるが、この焼成工程において、セラミック成形体に含まれるグリーンシートと導電性ペーストとの間での収縮率の差により、得られたセラミック多層基板に反りや変形が生じることがある。

【0006】この問題を解決するため、焼成時ににおいて、グリーンシートと導電性ペーストとの間での収縮率の差の小さいものを用いたり（たとえば、特公平3-26554号公報参照）、グリーンシートの収縮終了温度より高い収縮終了温度を有する導電性ペーストを使用したり（たとえば、特開平2-94595号公報参照）することなどが提案されている。また、導電性ペースト中の金属粉末の粒径を制御したり、フリットや異種高融点金属や金属酸化物を導電性ペースト中に添加したりして、導電性ペーストの収縮を制御することも行なわれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述したように、低温焼結ガラスセラミックからなるセラミック焼結体の抗折強度を向上させるため、セラミック焼結体内に結晶を析出させるようにすると、結晶析出温度付近で急激な収縮がセラミック部分において生じる。また、セラミック部分に含まれるガラスの流動性がなくなる。このようなことから、セラミック部分の収縮過程で、導電性ペースト部分が少しでも収縮し、その収縮率がセラミック部分の収縮率と合わず、これら収縮が互いに拘束することになれば、多かれ少なかれ収縮応力による歪みが生じ、このことが、得られたセラミック多層基板の反りや変形の増大につながる。

【0008】通常、導電性ペーストに含有される導電成分として、銀系金属粉末を単独で用いた場合には、金属粉末の粒径や比表面積を変化させても、導電性ペーストの収縮は、300～750℃程度の温度で開始するため、収縮カーブは緩やかであっても、セラミック部分が収縮している間にも、導電性ペーストは収縮していることになる。

【0009】このため、たとえ、特公平3-26554号公報に記載されるように、互いの収縮率の差の小さいグリーンシートおよび導電性ペーストを使用しても、セラミック部分の収縮時に導電性ペースト部分が必ず収縮するため、互いの収縮カーブが完全に一致しない限り、収縮率の差による歪みが発生する。なお、非晶質ガラス成分を多く含むガラスセラミックを用いた場合には、セラミック部分の収縮終了後もガラスの流動性が高いため、収縮率の差による歪みがガラスの流動によって緩和され、それゆえ、得られたセラミック多層基板において反りや変形を生じにくくすることができる。しかしながら、このように非晶質ガラス成分を多く含むガラスセラミックは、抗折強度が低いため、高い抗折強度を得るに

は、前述したように、結晶を析出させなければならず、このように結晶を析出させた場合には、ガラスの流動性が低くなり、セラミック部分と導電性ペースト部分との収縮率の差による歪みが緩和されることなく、得られたセラミック多層基板において反りや変形を生じさせることになる。

【0010】また、このことから、特開平2-94595号公報に記載のように、グリーンシートの収縮終了温度より高い収縮終了温度の導電性ペーストを用いても、セラミック部分の収縮時に、導電性ペースト部分は収縮するため、互いの収縮カーブが一致せず、収縮率の差による歪みが生じることになり、この歪みは、結晶を析出させることにより抗折強度を高めた場合には、緩和されることがなく、歪みにより生じた反りや変形が戻る効果は期待できない。

【0011】また、前述したように、導電性ペーストにフリットや異種高融点金属や金属酸化物等を添加すれば、収縮挙動を制御することが可能であるが、セラミック部分との間での収縮カーブを一致させるためには、それらの添加量を多くしなければならない。その結果、導電性ペーストを焼成して得られた導電性焼結部の導通抵抗が上がり、高周波回路を構成するためのセラミック多層基板に適用されたときには、導体損が大きくなり、回路特性を劣化させるという問題に遭遇する。

【0012】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、導電性ペーストおよびこの導電性ペーストを用いて構成されたセラミック多層基板を提供しようとすることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】この発明は、セラミック成形体と同時焼成するように用いられる導電性ペーストに向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、導電性ペーストが、焼成時ににおいて、セラミック成形体の収縮終了温度より高い収縮開始温度を有することを特徴としている。

【0014】この発明は、他の局面によれば、導電成分と有機ビヒクル成分とを含有する導電性ペーストに向けられ、上述した技術的課題を解決するため、導電成分が、銀より融点の高い金属酸化物で被覆された、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末を含むことを特徴としている。上述した導電性ペーストにおいて、好ましくは、導電成分を45～90重量%、および有機ビヒクル成分を10～55重量%それぞれ含有し、金属酸化物は、導電性粉末100重量部に対して、0.02～1.00重量部含むようにされる。

【0015】また、金属酸化物としては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、および CaO からなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。また、この発明に係る導電性ペーストは、焼成時ににおける収縮開始温度が850℃以上であることが好ましい。

また、導電性粉末としては、銀を含有するとともに、白金、パラジウム、金、および銅からなる群から選ばれた少なくとも1種を、銀100重量部に対して、5重量部以下含有するものを用いてもよい。

【0016】また、この発明に係る導電性ペーストは、好ましくは、ガラスと、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォーステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種と、石英とを含み、かつ、焼成時にガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を含むセラミック成形体と同時焼成するように用いられる。この発明は、また、セラミック焼結体とこのセラミック焼結体の内部および／または表面に形成される導電性焼結部とを備える、セラミック多層基板にも向けられる。このようなセラミック多層基板において、導電性焼結部が、上述したような導電性ペーストを焼成して形成されたもので構成される。

【0017】この発明に係るセラミック多層基板において、セラミック焼結体は、ガラスと、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォーステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種と、石英とを含み、かつ、焼成時にガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を焼成して得られたものであることが好ましい。また、上述したセラミック組成物は、ガラスとして $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスを26～48重量%、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォーステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種を35～68重量%、石英を3～24重量%、 Li_2O 、 K_2O 、および Na_2O からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%、ならびに、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、および CuO からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%含み、かつ、焼成時にガラスの一部がウォラストナイトとなるように結晶化することであることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】図1は、この発明の一実施形態によるセラミック多層基板1を図解的に示す断面図である。セラミック多層基板1は、概略的に言えば、セラミック焼結体2とこのセラミック焼結体2の内部および／または表面に形成される導電性焼結部3とを備えている。

【0019】セラミック焼結体2は、所定のセラミック組成物を含む複数のグリーンシートを積層して得られたセラミック成形体を焼成することによって得られたものである。したがって、セラミック焼結体2は、複数のグリーンシートの焼成によってもたらされる複数のセラミック層4を備えている。導電性焼結部3は、導電性ペーストを上記したセラミック成形体と同時焼成することによって形成されたものである。導電性焼結部3は、セラミック焼結体2の表面に形成されるものとして、たとえば、外部導体5、6および7等を備え、また、セラミッ

ク焼結体2の内部に形成されるものとして、たとえば、内部導体8、9、10、11および12等を備えるとともに、パイアホール接続部13、14、15、16、17、18および19等を備えている。

【0020】内部導体8および9は、特定のセラミック層4を介して対向し、コンデンサ部20を構成する。また、パイアホール接続部16～19ならびに内部導体10～12は、交互に順次接続され、インダクタ部21を構成する。このようなセラミック多層基板1における導電性焼結部3を形成するための導電性ペーストとして、焼成時において、セラミック焼結体2となるセラミック成形体の収縮終了温度より高い収縮開始温度を有するものが用いられ、それによって、セラミック多層基板1に反りまたは変形が実質的に生じないようにされる。導電性ペーストは、粉末の状態で存在する導電成分と有機ビヒクル成分とを含有しており、導電成分は、たとえば、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末を含んでいる。

【0021】セラミック多層基板1の焼成による反りまたは変形を防止するには、セラミック成形体が焼成によって収縮するとき、導電性ペーストがセラミック成形体を拘束して応力を発生させないようにすることが重要である。そのため、導電性ペーストに含まれる導電性粉末は、セラミック成形体の収縮時には粉末の状態で分散し、粒のネッキングが進んでいないことが必要であり、セラミック成形体の収縮終了後になって、導電性粉末のネッキングが開始されるようにしなければならない。

【0022】前述のように、導電性ペーストの収縮開始温度をセラミック成形体の収縮終了温度より高くすることにより、導電性ペーストの焼結による収縮応力が発生する時点では、セラミック成形体に含まれるセラミックを既に焼結状態にしておくことができる。そのため、たとえば、焼成済みのセラミック基板上での導電性ペーストの焼結の場合と同様、導電性ペーストは、焼結時に、セラミック部分との界面の延びる方向への収縮を実質的に生じず、たとえば、外部導体5～7や内部導体8～12について言えば、その厚み方向にのみ収縮し、かつ緻密化される。

【0023】すなわち、セラミック焼結体2に備えるセラミック層4は、外部導体5～7や内部導体8～12に比べて厚く、かつ曲げ強度も高いため、外部導体5～7ならびに内部導体8～12においては、その中だけで導電性ペーストが自ら応力を緩和しながら収縮するため、セラミック多層基板1の反りまたは変形につながる応力をセラミック層4側に及ぼすことはない。また、パイアホール接続部13～19においても、導電性ペーストは、その中だけで自ら応力を緩和しながら収縮する。

【0024】導電性ペーストに含有される導電成分は、前述したように、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末を含んでいる。このように、銀系粉末を用

いることにより、導電性焼結部3を低抵抗とすることができるとともに、酸化性雰囲気中で焼成できるため、焼成時の脱バインダを能率的に行なうことができ、短時間での焼成が可能となるなど、低コスト化に寄与させることができる。

【0025】上述したような銀系の導電性粉末は、銀より融点の高い金属酸化物で被覆される。このような導電性粉末を金属酸化物で被覆した状態を得るには、たとえば、金属酸化物となるべき金属の塩、レジネート、ゾル等の金属化合物溶液中に、導電性粉末を分散させた後、溶剤を飛ばして、導電性粉末の表面に金属化合物を付着させた状態とし、次いで、空気中で加熱処理して金属化合物を酸化させて金属酸化物とすればよい。

【0026】上述のように、銀系の導電性粉末を、銀より高い融点の金属酸化物で被覆するようにすれば、金属酸化物がたとえ少量であっても、効果的に、導電性粉末のネッキングを遅らせることができ、それゆえ、焼成時において、導電性ペーストの収縮開始時点を、セラミック成形体の収縮終了後にまで確実に遅らせることができる。

【0027】また、導電性ペーストは、導電成分45～90重量%、および有機ビヒクル成分を10～55重量%それぞれ含有し、ガラスフリットを含有しないことが好ましく、また、導電性粉末を被覆する金属酸化物は、導電性粉末100重量部に対して、0.02～1.00重量部含むことが好ましい。導電成分と有機ビヒクル成分との好ましい比率が上述のように選ばれたのは、導電成分がこの好ましい比率より多くなると、印刷性および印刷時の膜平滑性が劣化し、また、有機ビヒクル成分がこの好ましい比率より多くなると、膜厚を厚くできな

くとともに、膜緻密性が得られず、たとえば図1に示した導電性焼結部3の抵抗が上昇してしまうからである。

【0028】また、導電性粉末を被覆する金属酸化物が、導電性粉末100重量部に対して、0.02重量部未満になると、焼結を遅らせる効果が少なくなり、他方、1.00重量部より多くなると、導電性焼結部3の導通抵抗の上昇につながる。導電性粉末を被覆する金属酸化物としては、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、および CaO からなる群から選ばれた少なくとも1種が有利に用いられる。これら金属酸化物は、すべて、銀より融点が高く、また、セラミック層4との反応性が良く、焼成後においてデラミネーションや剥離を生じにくくすることができる。

【0029】また、用いられる導電性ペーストは、焼成時における収縮開始温度が850℃以上であることが好ましい。このように、収縮開始温度が850℃以上であると、セラミック成形体が焼結を終了した後で、導電性ペーストが焼結を開始し、特に外部導体5～7や内部導体8～12にあっては、厚み方向に収縮を開始し、そのため、セラミック成形体の焼結時に導電性ペーストから

拘束を受けず、得られたセラミック多層基板1における反りまたは変形を生じにくくすることを、確実に達成することができる。なお、導電性ペーストの収縮開始温度が850℃未満の場合には、セラミック成形体を構成するセラミックの組成によっては、セラミックの収縮を終了していない段階で、導電性ペーストの収縮が開始される可能性がある。

【0030】導電性ペーストに含有される導電性粉末は、銀を含有するとともに、白金、パラジウム、金、および銅からなる群から選ばれた少なくとも1種を、銀100重量部に対して、5重量部以下含有するものであってもよい。これら白金等が5重量部を超えて含有すると、白金、パラジウム、および金については、導電性ペーストのコストを高くするだけでなく、面積抵抗の上昇につながり、また、銅については、銀自体の融点の低下を招くので好ましくない。

【0031】なお、導電性ペーストに含有する導電性粉末の平均粒径や粒子形状は特に限定されるものではないが、平均粒径が0.5～10μmであって、たとえば粗大粉や極端な凝集粉がなく、およそ球形により近い方が望ましい。また、導電性ペーストに含有される有機ビヒクル成分は、バインダ樹脂と溶剤とを混合したもので、特に限定されるものではないが、バインダ樹脂としては、たとえば、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、メタクリル樹脂等を用いることができ、また、溶剤としては、テレピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、アルコール類等を用いることができる。また、必要に応じて、分散剤、可塑剤、活性剤等を添加してもよい。また、導電性ペーストの粘度は、印刷性を考慮して、50～300Pa・s程度に選ばれる。

【0032】他方、セラミック多層基板1におけるセラミック焼結部2を構成する複数のセラミック層4すなわちセラミック成形体となるグリーンシートに含まれるセラミック組成物としては、ガラスと、アルミナ、ムライト、コーージェライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種のようなフィラー成分と、石英とを含み、かつ、焼成時にガラスの一部が結晶化するものが好ましい。このようなセラミック組成物を用いることにより、抗折強度が高く、また、高周波に適する、低誘電率および低誘電損失のセラミック多層基板1を得ることができるからである。

【0033】ここで、アルミナ、ムライト、コーージェライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種のようなフィラー成分は、抗折強度を高める効果があり、石英は、誘電率を低下させる効果がある。また、ガラスと、上述したような特定のフィラー成分と、石英とを含み、かつ、焼成時にガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を含むセラミック成形体は、収縮開始温度が700℃以上、収縮終了温度が85

0℃以下というように、収縮カーブが急峻であるばかりでなく、収縮の生じる温度が比較的高温である。そのため、導電性ペーストに含まれる銀系の導電性粉末が、銀より融点の高い金属酸化物で被覆されていない場合には、セラミック成形体の収縮終了後まで導電性ペーストの焼結を遅らせることは到底不可能である。このことから、前述のように、銀系の導電性粉末を、銀より融点の高い金属酸化物で被覆することによって、収縮を遅らせることに意義がある。

【0034】上述したセラミック組成物は、ガラスとしてCaO-B₂O₃-SiO₂系ガラスを26～48重量%含むことが好ましい。このガラスの含有量が26重量%未満では、1000℃以下での低温焼結が不可能となり、他方、48重量%を超えると、焼成されたセラミック焼結体2において、結晶化せずに残存するガラスの割合が多くなりすぎ、得られたセラミック多層基板1において、高抗折強度および低損失を満足することができないからである。

【0035】また、セラミック組成物は、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォーステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種のフィラー成分を35～68重量%含むことが好ましい。このフィラー成分の含有量が35重量%未満であると、高い抗折強度が得られず、他方、68重量%を超えると、低温焼結および低誘電率を満足できないからである。

【0036】また、セラミック組成物は、石英を3～24重量%含むことが好ましい。石英の含有量が3重量%未満では、得られたセラミック多層基板1の誘電率が高くなりすぎ、他方、24重量%を超えると、高抗折強度を十分に満足することができないからである。また、セラミック組成物は、ガラスの熔融温度を低下させるた

*め、Li₂O、K₂O、およびNa₂Oからなる群から選ばれた少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を含んでもよい。このアルカリ金属酸化物を含む場合には、その含有量は、5重量%以下とされる。5重量%を超えると、得られたセラミック焼結体2の誘電率が高くなるとともに、誘電損失が大きくなるためである。

【0037】また、セラミック組成物は、ガラスの結晶化を促進するため、TiO₂、ZrO₂、CrO₂、およびCuOからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物を含んでもよい。このような金属酸化物を含む場合、その含有量は5重量%以下とされる。含有量が5重量%を超えると、セラミック焼結体2において、結晶化せずに残存しているガラスの誘電率が高くなるため、セラミック焼結体2全体としての誘電率が高くなるためである。

【0038】また、セラミック組成物は、焼成時にガラスの一部がウォラストナイトとなるように結晶化するのであることが好ましい。ウォラストナイトとなるように結晶化すれば、抗折強度を高めるのに、より効果的であるからである。セラミック焼結体2のためのセラミック成形体、より特定的には、セラミック層4のためのグリーンシートは、典型的には、ドクターブレード法によって成形される。なお、ドクターブレード法に限らず、プレス成形法や鋳込み成形法を適用してグリーンシートを成形するようにしてもよい。

【0039】

【実施例】表1には、この実施例において作製した導電性ペーストの組成および特性が示されている。

【0040】

【表1】

| 導電性ペーストNo. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|------------|----------------------|--------------------------------|-------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| 組成 | 導電性粉末 | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | 95Ag/ 5Pd | 95Ag/ 5Pt | 95Ag/ 5Au | 95Ag/ 5Cu | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag | Ag |
| | [重量%] | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 45 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 40 | 92 |
| | 被覆金属 酸化物 [重量部] | Al ₂ O ₃ | 0.02 | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 0.5 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.01 | 0 | 0.01 | 2.0 | 0 | 0.5 | 0.5 |
| | | ZrO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 | 0 | 0 |
| | | TiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 特性 | 有機ビヒクル[重量%] | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 55 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 60 | 8 |
| | 収縮開始温度(℃) | | 852 | 885 | 915 | 930 | 905 | 895 | 898 | 894 | 911 | 918 | 913 | 915 | 908 | 907 | 560 | 780 | 960 | 983 | 910 |
| | 面積抵抗(Ω/□) | | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 3.1 | 2.5 | 2.4 | 2.4 | 2.8 | 2.7 | 3.2 | 3.1 | 2.9 | 2.7 | 2.0 | 2.1 | 5.0 | 5.1 | 10 | 2.5 |
| | 基板反り [μm] | 使用 シート | No. 4 | 40 | 25 | 10 | 5 | 25 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 | 10 | 260 | 130 | 20 | 10 |
| | | | | No. 12 | 30 | 20 | 5 | 5 | 20 | 15 | 15 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 10 | 230 | 50 | 5 | 5 |

【0041】表1の「組成」の欄に示すように、Ag、Ag/Pt、Ag/Pd、およびAg/Cuからそれぞれなる導電性粉末を用意し、これら導電性粉末を、「被

覆金属酸化物」の欄に示した種々の金属酸化物によって被覆した。なお、「被覆金属酸化物」の被覆量は、単位「重量部」で示されているが、この「重量部」は、導電

性粉末 100 重量部に対する重量部を示している。また、有機ビヒクルとして、エチルセルロースとテルピネオールとを混合したものを用意した。

【0042】次いで、これら導電性粉末または金属酸化物で被覆した導電性粉末に対し、有機ビヒクルを、表 1 に示すような重量%をもって加え、攪拌擂潰機および三本ロールによって攪拌、混練し、各試料となる導電性ペ

*ーストを得た。表 2 には、この実施例において作製したグリーンシートの組成、ならびにこれらグリーンシートの特性またはグリーンシートをもって構成したセラミック焼結体の特性が示されている。

【0043】

【表 2】

| グリーンシートNo. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|-----------|-----------|------|
| 組成 | ガラス[重量%] | 30 | 45 | 40 | 42.5 | 35 | 45 | 40 | 42.5 | 45 | 40 | 25 | 55 | 30 | 50 |
| | ファイラー [重量%] | アルミナ | 60 | 40 | 55 | 50 | 45 | 40 | 45 | 40 | 20 | 25 | 80 | 40 | 50 |
| | | ムライト | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | コージュライト | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| | | フォーステライト | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 |
| | | 合計 | 60 | 40 | 55 | 50 | 45 | 50 | 55 | 50 | 55 | 55 | 65 | 40 | 50 |
| 特性 | 石英[重量%] | 10 | 15 | 5 | 7.5 | 20 | 5 | 5 | 7.5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 30 | 0 |
| | 焼結温度[℃] | 940 | 880 | 900 | 880 | 920 | 880 | 900 | 880 | 860 | 900 | 1100 | 820 | 950 | 850 |
| | 結晶相 | A.W. S | A.W. S | A.W. S | A.W. S | A.W. S | A.W. S,M | A.W. S,C | A.W. S,F | A.W. S,M | A.W. S,F | — | A.W. S | A.W. S | A.W. |
| | 抗折強度[MPa] | 330 | 280 | 310 | 300 | 260 | 270 | 290 | 280 | 250 | 240 | — | 200 | 200 | 300 |
| | 比誘電率(1MHz) | 7.8 | 6.5 | 7.0 | 6.8 | 6.0 | 6.7 | 6.8 | 6.5 | 6.3 | 6.2 | — | 7.5 | 5.5 | 8.2 |
| | Q(1MHz) | 3500 | 2500 | 4000 | 3000 | 2100 | 2300 | 2300 | 2700 | 2100 | 2200 | — | 2000 | 1800 | 2800 |

【0044】表 2 の「組成」の欄に示したガラスは、 $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40/10/45/5$ (重量比) の組成となるように、出発原料となる酸化物、炭酸塩または水酸化物を調合し、これらを白金るつばに入れ、1550℃で 1 時間溶融した。次いで、このガラス融液を急冷した後、ボールミルにより粉碎して得られたガラス粉末である。

【0045】このようにして得られたガラス粉末とファイラーと石英とを、表 2 に示す重量%をもって混合し、これに、溶剤、バインダおよび可塑剤を適量加え、さらに十分に混合した後、ドクターブレード法によって、各試料に係るグリーンシートを得た。再び表 1 を参照して、その「特性」の欄には、「収縮開始温度」、「面積抵抗」および「基板反り」が示されている。これら各特性は、次のような方法によって評価したものである。

【0046】「収縮開始温度」は、各試料に係る導電性ペーストを、150℃で 10 分間乾燥し、200 メッシュの篩に通して得られた粉を成形金型に入れ、セラミック多層基板の作製時において積層されたグリーンシートを圧着するために及ぼされる圧力と同じ圧力でプレスし、直径 6 mm および高さ 3 mm の円柱状のバルクを成形し、このバルクを、空气中、20℃/分の昇温速度で焼成しながら、そのときの高さ方向の寸法の変化を熱機械分析 (TMA) 法で測定し、それによって求められた、バルクが収縮を開始する温度である。

【0047】また、「面積抵抗」は、表 2 の No. 4 のグリーンシート上に、焼成収縮後に幅 500 μm 、長さ 5 mm および厚み 10 μm となるように、各導電性ペ

ーストをスクリーン印刷し、次いで、これら導電性ペーストとグリーンシートとを同時焼成して得られた各試料における、導電性ペーストの焼成によって形成された導電性焼結部の面積抵抗を測定したものである。

【0048】「基板反り」は、表 2 の No. 4 および No. 12 の各グリーンシートを、焼成後の寸法において 51 mm \times 51 mm \times 0.8 mm となるように、積層し、かつカットして得られた生の積層体の片面に、電極面積の合計が積層体の片面の面積の 50% となりかつ均一に配線が分布するように、各導電性ペーストを用いてパターンを形成し、これら導電性ペーストとグリーンシートとを、No. 4 のグリーンシートについては 880℃で、また、No. 12 のグリーンシートについては 820℃で、それぞれ同時焼成して得られた各試料について評価したものである。

【0049】表 2 の「特性」の欄に示した「焼結温度」からわかるように、グリーンシート No. 4 および No. 12 の各焼結温度すなわち収縮終了温度は、それぞれ、880℃および 820℃である。このようなグリーンシートの収縮終了温度より低い収縮開始温度を有する導電性ペーストにあっては、No. 15 および No. 16 のように、極めて大きな「基板反り」を示している。このことから、「基板反り」を抑制するには、導電性ペーストが、グリーンシートの収縮終了温度より高い収縮開始温度を有していることが必要であることがわかる。

【0050】上述の導電性ペーストの収縮開始温度に関して、表 1 の No. 1 ~ No. 14 ならびに No. 17 ~ No. 20 の各々と No. 15 とを比較すればわかる

ように、導電性ペーストに含有される導電性粉末が金属酸化物で被覆されることにより、この収縮開始温度を高めること、すなわち焼結を遅らせることができる。なお、No. 16の導電性ペーストのように、導電性粉末を被覆する金属酸化物が、導電性粉末100重量部に対して、0.02重量部未満である0.01重量部しか含まない場合には、収縮開始温度を高める効果すなわち焼結を遅らせる効果が不十分である。また、No. 17およびNo. 18の各導電性ペーストのように、導電性粉末を被覆する金属酸化物が1.0重量部を超える2.0重量部含む場合には、面積抵抗が高くなる。

【0051】このことから、金属酸化物は、導電性粉末100重量部に対して、0.02～1.00重量部含むことが好ましい。また、表1のNo. 19の導電性ペーストにおいては、有機ビヒクルを60重量%含有しており、その含有量が55重量%を超えている。その結果、適正な粘度が得られず、印刷性に問題があり、膜厚を厚くできないとともに膜の緻密性に劣るという問題を有し、高い面積抵抗を示している。

【0052】他方、No. 20の導電性ペーストでは、有機ビヒクルの含有量が8重量%であり、10重量%未満となっている。この場合にも、適正な粘度が得られず、印刷性に問題があり、膜の平滑性が劣る。これらのことから、導電性ペーストは、導電性粉末を45～90重量%、および有機ビヒクルを10～55重量%それぞれ含有することが好ましい。

【0053】次に、表2の「特性」の欄における「抗折強度」は、各グリーンシートを積層しかつ焼成して得られた、寸法が36mm×4mm×3mmの基板の抗折強度を示したもので、JIS規格(JIS R1601)に基づき3点曲げ強度を測定したものである。また、図1に示すようなセラミック多層基板1を作製した。ここで、セラミック層4となるべきグリーンシートとして、表2の各グリーンシートを用い、また、外部導体5～7、内部導体8～12ならびにパイアホール接続部13～19等の導電性焼結部3となるべき導電性ペーストとして、表1のNo. 1の導電性ペーストを用いた。また、これらグリーンシートおよび導電性ペーストを焼結させるため、表2の「焼結温度」すなわち収縮終了温度をもって同時焼成した。

【0054】このようにして得られた各セラミック多層基板1における外部導体5および6の間に周波数1MHzを印加して、コンデンサ部20の静電容量およびQを測定し、比誘電率を算出した。これら「比誘電率」および「Q」が、表2に示されている。また、表2において、「結晶相」は、焼成後において生じた結晶相であり、上述のようにして得られたセラミック多層基板1におけるセラミック層4の部分をX線回折により分析し、結晶相を同定したものである。表2において、Aはアルミナ、Wはウォラストナイト、Sは石英、Mはムライ

ト、Cはコーゼライト、Fはフォルステライトをそれぞれ示している。

【0055】表2からわかるように、No. 1～No. 10の各グリーンシートを用いた場合には、抗折強度が240～330MPa、比誘電率が6.0～7.8、Qが2100～4000というように優れた特性を示している。他方、No. 11では、ガラスの添加量が25重量%というように、26重量%未満であり、その結果、焼結温度が1100℃となり、1000℃では焼結しなかった。

【0056】また、No. 12のグリーンシートを用いた場合には、ガラスの添加量が55重量%というように、48重量%を超えており、その結果、抗折強度が200MPaと低くなった。また、No. 13のグリーンシートを用いた場合には、石英の添加量が30重量%というように、24重量%を超えているので、抗折強度およびQがともに低くなった。

【0057】また、No. 14のグリーンシートを用いた場合には、石英の含有量が0重量%というように、3重量%未満であるため、比誘電率が8.2と高く、8以下とはならなかった。これらのことから、No. 1～No. 10の各グリーンシートのように、ガラスの含有量は26～48重量%、石英の含有量は3～24重量%、しかもフィラーの含有量は35～68重量%であることが好ましいことがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上のように、この発明に係る導電性ペーストによれば、その焼成時において、セラミック成形体の収縮終了温度より高い収縮開始温度を有するようにされるので、セラミック成形体と同時に焼成するとき、セラミック成形体の焼成による収縮時に、これを拘束するような応力を生じさせないようにすることができる。したがって、焼成後のセラミック成形体において、反りや変形を生じにくくすることができる。

【0059】また、この発明に係る導電性ペーストにおいて、導電成分として、銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末が用いられると、焼成によって得られた導電性焼結部の抵抗を低くすることができるとともに、酸化性雰囲気中で焼成が可能であるため、脱バインダを能率的に進めることができ、短時間での焼成が可能となる。

【0060】また、この発明に係る導電性ペーストにおいては、上述したような銀または銀を主成分とする金属からなる導電性粉末が、銀より融点の高い金属酸化物で被覆されるので、焼成時において、導電性粉末のネッキングの開始する温度を上げることができ、導電性ペーストの収縮開始温度を効果的に上げることができる。また、この発明に係る導電性ペーストにおいて、導電成分を45～90重量%、および有機ビヒクル成分を10～55重量%それぞれ含有するようにすれば、優れた印刷

性が得られ、また、焼成により得られた導電性焼結部の抵抗をより低くすることができる。

【0061】また、導電性粉末を被覆する金属酸化物が、導電性粉末100重量部に対して、0.02～1.00重量部含むようにすれば、導電性ペーストの焼結を遅らせる効果を確実に得ることができるとともに、焼成により得られた導電性焼結部の抵抗の不希望な上昇を防止することができる。また、上述した被覆するための金属酸化物として、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BaO 、および CaO からなる群から選ばれた少なくとも1種を用いると、セラミック部分との反応性が良く、焼成後においてセラミック多層基板等にデラミネーションや剥離を生じにくくすることができる。

【0062】また、この発明に係る導電性ペーストの焼成時における収縮開始温度が850℃以上にされると、これと同時に焼成されるセラミック成形体に含まれるセラミックの広範囲な組成にわたって、導電性ペーストの収縮開始温度をセラミック成形体の収縮終了温度より高くすることが可能となる。したがって、高い抗折強度、低い誘電率、および高いQが得られる、たとえば、ガラスとして $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを26～48重量%、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種を35～68重量%、石英を3～24重量%、 Li_2O 、 K_2O 、および Na_2O からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%、ならびに、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、および CuO からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%含み、かつ、焼成時にガラスの一部がウォラストナイトとなるように結晶化する、そのようなセラミック成形体と有利に同時焼成することが可能になる。

【0063】このように、この発明に係る導電性ペーストによれば、セラミック成形体と問題なく同時焼成できるようになるので、セラミック焼結体とこのセラミック焼結体の内部および／または表面に形成される導電性焼

結部とを備える、セラミック多層基板を良好に提供することができる。この発明に係るセラミック多層基板において、セラミック焼結体が、ガラスと、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種と、石英とを含み、かつ、焼成時にガラスの一部が結晶化する、セラミック組成物を焼成して得られたものである場合、このようなセラミック多層基板を反りまたは変形のない状態で作製することができる。とともに、このようなセラミック多層基板において、高い強度、低い誘電率、および高いQを実現することができる。

【0064】特に、上述のセラミック組成物が、ガラスとして $CaO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスを26～48重量%、アルミナ、ムライト、コーゼライト、およびフォルステライトからなる群から選ばれた少なくとも1種を35～68重量%、石英を3～24重量%、 Li_2O 、 K_2O 、および Na_2O からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%、ならびに、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CrO_2 、および CuO からなる群から選ばれた少なくとも1種を0～5重量%含み、かつ、焼成時にガラスの一部がウォラストナイトとなるように結晶化するものであるときには、上述した高い強度、低い誘電率、および高いQの各特性をより確実に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態によるセラミック多層基板1を図解的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 セラミック多層基板
- 2 セラミック焼結体
- 3 導電性焼結部
- 4 セラミック層
- 5～7 外部導体
- 8～12 内部導体
- 13～19 バイアホール接続部

【図1】

